

① 日本国特許庁

公開特許公報



特 許 願 (特許法第38条但し書の規定による特許出願) (B)

後記号なし ⑪特開昭 50-13308
昭和 48 年 6 月 11 日

(7,000)

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称 不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の製法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者 広島県安芸市福元3丁目2の3
若井 啓 達 (ほか 3 名)4. 特許出願人 〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
電話 (272) 4321 (大代表)
(603) 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 清水 喜三郎5. 代理人 〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
三菱レイヨン株式会社内
(6949) 弁理士 吉 沢 敏 夫

6. 添付書類の目録

(1) 明細書	1通	式 査 (大木)
(2) 図面	1通	
(3) 願書副本	1通	
(4) 委任状	1通	

⑪特開昭 50-13308

④公開日 昭50.(1975) 2.12

②特願昭 48-65563

②出願日 昭48.(1973) 6.11

審査請求 未請求 (全 4 頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6656 43

16 B521

6656 43

16 B52

6529 43

16 B631.11

6529 43

16 B631.12

6514 4A

13(9)G113

明 細 書

1. 発明の名称

不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の製法

2. 特許請求の範囲

(1) プロピレンまたはイソブチレンと酸素を含む混合ガスをモリブデン、アンチモン、ビスマス、鉄、ニッケルおよび酸素からなり、さらにカリウム、ルビジウム、セシウムの群から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上を含む触媒と高温の気相で接触させることを特徴とするアクリレンとアクリル酸または、メタクロレインとメタクリル酸の製造方法。

(2) プロピレンまたはイソブチレンと酸素を含む混合ガスをモリブデン、アンチモン、スズ、ビスマス、鉄、ニッケルおよび酸素からなり、さらにカリウム、ルビジウム、セシウムの群から選ばれた 1 種又は 2 種以上を含む触媒と高温の気相で接触させることを特徴とするアクリレンとアクリル酸またはメタクロレ

ンとメタクリル酸の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はプロピレンまたはイソブチレンと酸素を含む混合物を気相で触媒と接触させてアクリレンとアクリル酸またはメタクロレインとメタクリル酸を製造する方法に関する。

この方法に関して本発明者らはモリブデン、アンチモン、ビスマス、鉄、ニッケルおよび酸素からなる固体触媒、またはこれにさらにスズを加えてなる固体触媒を用いる方法 (日特公昭 47-32049 号) を提案した。

これらの触媒の反応成績は可成り良好でありオレフィンがプロピレンの場合にはプロピレンの变化率が 95% 以上の領域でアクリレンとアクリル酸の選択率が 90~91% に達するが副生成物である一酸化炭素と二酸化炭素の選択率の和が 6~8% に達する。オレフィンがイソブチレンの場合には一酸化炭素と炭酸ガスの副生量が著しく増加する。工業的観点からみれば一酸化炭素および炭酸ガスの副生を可及的低く

抑えることは、生産性の向上、反応熱の除去などに好ましい結果を及ぼすものであり、本発明者らは、この点についてさらに鋭意検討を重ねた結果上記の系にさらにカリウム、ルビジウム、セシウムの群から選ばれた1種又は2種以上を添加することにより一酸化炭素および炭酸ガスの副生を飛躍的に抑制出来るという驚くべき事実を発見し、本発明に到達した。

本発明の方法はプロピレンまたはイソブチレンと酸素を含む混合ガスを

- (1) モリブデン、アンチモン、ビスマス、鉄、ニッケルおよび酸素からなりさらにカリウム、ルビジウム、セシウムの群から選ばれた1種もしくは2種以上を含む触媒、もしくは
- (2) モリブデン、アンチモン、スズ、ビスマス、鉄、ニッケルおよび酸素からなりさらにカリウム、ルビジウム、セシウムの群から選ばれた1種又は2種以上を含む触媒と高温の気相で接触させることを特徴とするアクロレインとアクリル酸またはメタクロレインとメタク

リル酸の製造方法である。

本発明に用いる触媒において金属元素の原子比を広い範囲で変えることができるが、特に好ましい原子比の範囲はモリブデンを1としたときアンチモンおよびスズがそれぞれ0.5~2.0、ビスマス、鉄およびニッケルが0.5~6、カリウム、ルビジウム、セシウムの量は合計で0.01~2である。

触媒を調製する場合のモリブデン源としては酸化物、あるいはモリブデン酸アンモニウムなどのように強熱することにより、酸化物となるモリブデン化合物が望ましい。アンチモンおよびスズ源としては、酸化物、含水酸化物、塩化物などが望ましい。

ビスマス、鉄、ニッケルおよびアルカリ金属源としては、酸化物、あるいは強熱することにより酸化物となる硝酸塩、炭酸塩、水酸化物などが望ましい。

本触媒の調製に際しては必ずしも担体を用いる必要はないが、所望によりたとえばシリカ、

アルミナ、シリコンカーバイドなどの担体を用いることができる。

原料物質であるプロピレンおよびイソブチレンは不活性ガスで希釈して用いることが好ましい。不活性希釈剤としては窒素、水蒸気、炭酸ガスなどが用いられ、特に水蒸気は不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の収率向上に好影響を与える。酸素源としては、経済的な理由から空気を使用することが好ましい。

原料ガス中のプロピレンまたはイソブチレンに対する酸素のモル比は1:0.2~5の範囲で選ぶことができるが、1:0.5~3の範囲内で最も良好な結果が得られる。

本発明を実施するに際しては、前記触媒をたとえば、反応器に充填し、この上にプロピレンもしくはイソブチレンおよび酸素を含有するガスを導通する。反応は常圧下でも加圧下でも行なうことができ、反応温度は250~450℃特に250~350℃、接触時間は0.5~10秒の範囲が好ましい。

以下に実施例および比較例を用いて発明の内容を詳細に説明する。部は重量部を表わす。

実施例 1

5酸化アンチモンの微粉末27.6部を水200部に懸濁させ、これにモリブデン酸アンモン42.5部を水200部に溶解したものを加え、次いで硝酸カリウム1.0部を水10部に溶解したもの、硝酸ビスマス48.5部を10%硝酸50部に溶解したものおよび硝酸第2鉄164部、硝酸ニッケル5.9部を水100部に溶解したものをこの順序に加え、最後に担体としてシリカ45部をシリカゾルの形で加えた。得られたスラリーを蒸気乾固し120℃で乾燥させた後成型し、空気流通下に500℃で6時間焼成した。この触媒10mlを内径15mmのバイレツクスガラス製反応管に充填し、空気浴で305℃に加熱し、これにプロピレン6%、酸素12%、窒素47%、および水蒸気35%（いずれもモル%）の原料混合ガスを接触時間3.6秒で通過させた。反応成績はプロピレン転化率96.0%、

アクロレイン選択率86.4%、アクリル酸選択率7.0%、一酸化炭素と炭酸ガスの選択率の和は4.4%であつた。

実施例 2

実施例1においてさらに硝酸ルビジウム1.5部を添加することのみが異なる触媒を用い浴温を310℃とし、その他の条件は実施例1と同様にして反応させた結果プロピレン転化率97.1%、アクロレイン選択率85.3%、アクリル酸選択率9.4%、一酸化炭素および炭酸ガスは4.0%であつた。

実施例 3

実施例1においてさらに硝酸セシウム0.78部を添加することのみが異なる触媒を用い、浴温を310℃とし、その他の条件は実施例1と同様にして反応させた結果、プロピレン転化率97.0%、アクロレイン選択率84.2%、アクリル酸選択率10.3%、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は3.8%であつた。

バイレックスガラス製反応管に充填し、空気浴で370℃に加熱し、これにイソブチレン6%、酸素1.2%、窒素47%および水蒸気3.5%（いずれもモル%）の原料混合ガスを接触時間3.6秒で通過させた。反応成績はイソブチレン転化率88.4%、メタクロレイン選択率77.5%、メタクリル酸選択率8.2%、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は9.3%であつた。

実施例 6

実施例4で用いた触媒により浴温を375℃としその他の条件は実施例5と同一にして反応させた結果イソブチレン転化率90.1%、メタクロレイン選択率76.3%、メタクリル酸選択率9.2%、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は10.1%であつた。

比較例 1

実施例1、2および3と比べて硝酸カリウム、硝酸ルビジウムおよび又は硝酸セシウムを添加しない点だけ異なる触媒を用い浴温を300℃とし、その他の条件は実施例1と同様にして反応

実施例 4

5酸化アンチモンの微粉末27.6部を水200部に懸濁させ、これにモリブデン酸アンモン42.5部を水200部に溶解したものを加え、次いで硝酸カリウム2.0部を水10部に溶解したもの、硝酸ビスマス29.1部を10%硝酸50部に溶解したもの、および硝酸第2鉄8.2部、硝酸ニッケル11.8部を水100部に溶解したものをこの順序に加え、さらに塩化第1銅14.4部を10%硝酸50部に溶解したものを加え、最後にシリカゾル4.5部を加えた。得られたスラリーを蒸発乾燥し、120℃で乾燥後成型し500℃で6時間焼成した。この触媒を用い浴温を300℃としその他の条件は実施例1と同様にして反応させた結果、プロピレン転化率97.0%、アクロレイン選択率85.0%、アクリル酸選択率8.7%、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は4.5%であつた。

実施例 5

実施例3で用いた触媒10mmを内径15mmの

させた結果、プロピレン転化率96.5%、アクロレイン選択率82.7%、アクリル酸選択率7.4%、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は6.5%であつた。

比較例 2

実施例4と比べて硝酸カリウムを添加しない点だけが異なる触媒を用い、浴温を295℃とし、その他の条件は実施例1と同様にして反応させた結果プロピレン転化率97.2%、アクロレイン選択率81.4%、アクリル酸選択率9.5%、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は7.1%であつた。

比較例 3

実施例3と比べて硝酸カリウムおよび硝酸セシウムを添加したい点だけが異なる触媒を用い、浴温を340℃とし、その他の条件は実施例5と同様にして反応させた結果、イソブチレン転化率59%、メタクロレイン選択率52%、メタクリル酸選択率11.4%、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は27.5%であつた。

比較例 4

実施例 4 と比べて硝酸カリウムを添加しない点だけが異なる触媒を用い、浴温を 375℃ とし、その他の条件は実施例 5 と同様にして反応させた結果、イソブチレン転化率 6.5%、メタクロレイン選択率 5.4%、メタクリル酸選択率 15.4%、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は 25.3% であった。

7 前記以外の発明者

広島県大竹市西榮 2 丁目 5 の 10
 広島県大竹市西榮 2 丁目 9 の 14
 広島県大竹市西榮 2 丁目 9 の 16

山田 義太郎
 小林 雅夫
 松沢 英雄

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉沢 敏夫